ÜBER EINIGE VERBINDUNGEN

VON

DIACETONAMIN

MIT

ALDEHYDEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

OTTO ANTRICK
AUS BERLIN.

WÜRZBURG.
DRUCK DER STAHEL'SCHEN BUCHDRUCKEREI.
1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545819_0133

SEINEM HOCHVEREHRTEN LEHRER

UND

VÄTERLICHEN FREUNDE

HERRN

PROF. Dr. OSCAR LIEBREICH

HOCHACHTUNGSVOLL ZUGEEIGNET

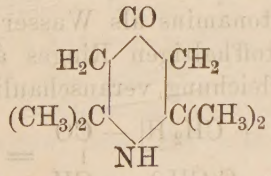
VOM

VERFASSER.

Wie *Heintz* [1]) zuerst gezeigt hat, entsteht bei der Darstellung von Diacetonamin aus aldehydhaltigem Aceton eine Base von der Formel: $C_8 H_{15} NO$, welche er „Vinyldiacetonamin" nannte. Dieselbe Verbindung erhielt er später bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf das saure Diacetonaminoxalat.

Heintz untersuchte diese Base nicht näher; er hielt es aber nach ihrer Bildungsweise für sehr wahrscheinlich, dass sie ein niederes Homologon des Triacetonamins sei. Diese Vermuthung wurde durch die Beobachtung von *E. Fischer* vollständig zur Gewissheit, als es dem Letzeren gelang, die Base durch Reduction in ein Alkamin zu verwandeln und dieses durch Wasserabspaltung in eine leicht flüchtige Base überzuführen, welche nach allen ihren Eigenschaften als ein Homologes des von *E. Fischer* [2]) beschriebenen Triacetonins anzusehen ist.

Schon im Jahre 1878 hatte *Heintz* [3]) nachgewiesen, dass das Diacetonamin fähig ist, sich auch mit dem Benzaldehyd zu condensiren und dass bei dieser Condensation eine Base, das Benzaldiacetonamin entsteht, welche — wie *E. Fischer* später [4]) dargethan — sämmtliche Umwandlungen des Triacetonamins zeigt. Auf Grund seiner Untersuchungen giebt *Heintz* dem Triacetonamin die Formel:



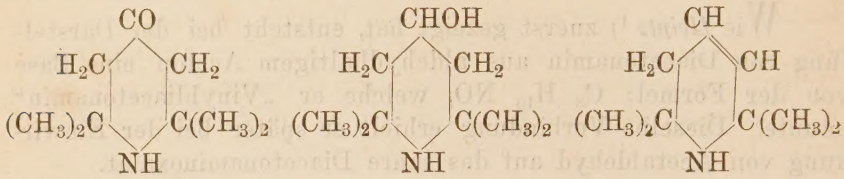
Bei dieser Annahme muss das aus demselben entstehende Alkamin als ein Tetramethyloxypiperidin aufgefasst werden.

---

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. 189. pag. 214.
[2]) Berl. Ber. XVI. pag. 1604.
[3]) Annal. Chem. u. Pharm. 193 pag. 62.
[4]) Berl. Ber. XVI. pag. 2236 und XVII. 1769.

Diese Annahme wird auch durch die Eigenschaft des Alkamins, mit concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen leicht Wasser abzuspalten, vollkommen bestätigt, welches dadurch in eine dem Piperidin auserordentlich ähnliche Base übergeht.

Die Beziehungeu zwischen dem Triacetonamin, Triacetonalkamin und Triacetonin, wie die dem Piperidin so ähnliche, sauerstofffreie Base genannt wurde, finden in denFormeln:

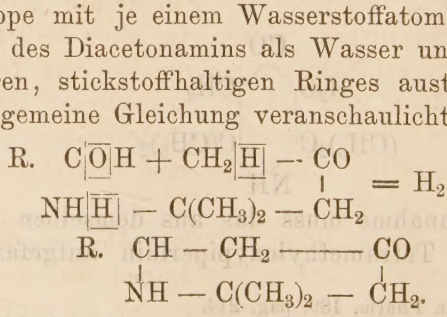


ihren Ausdruck.

Nach den *Heintz*'schen Resultaten war zu erwarten, dass sich die Mehrzahl der Aldehyde mit dem Diacetonamin zu Basen vereinigen würde, aus denen durch Reduction die entsprechenden Alkamine und aus diesen wieder sauerstofffreie Basen entstehen konnten.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurde die vorliegende Arbeit unternommen; vor Allem lag mir daran zu entscheiden, ob hier eine Gruppenreaction vorliegt, die allen Aldehyden ohne Ausnahme zukommt. Zu dem Ende habe ich ausser dem Valeraldehyd das Oenanthol, den Zimmt-, Anis- und Paraoxybenzaldehyd, sowie die drei isomeren Mononitrobenzaldehyde in den Kreis der Untersuchung gezogen.

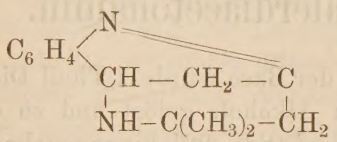
Nach *Heintz* verläuft die Reaction zwischen dem Diacetonamin und den Aldehyden in der Art, dass das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe mit je einem Wasserstoffatom der Methyl- und Amidgruppe des Diacetonamins als Wasser unter Bildung eines sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen Ringes austritt, wie es die folgende, allgemeine Gleichung veranschaulicht:



Durch das Ergebniss meiner Untersuchung wird diese Gleichung in ihrer Allgemeinheit vollkommen bestätigt, da aus allen oben genannten Aldehyden und Diacetonamin Verbindungen er-

halten wurden, welche den von *Fischer* und *Heintz* a. a. O. beschriebenen Derivaten ganz anolog sind.

Von ganz besonderem Interesse schienen mir die aus den drei isomeren Mononitrobenzaldehyden und Diacetonamin gewonnenen Verbindungen zu sein, die ich als Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldiacetonamin bezeichne. Es liess sich erwarten, dass sich in diesen Verbindungen die Nitrogruppe durch Reduction in die Amidogruppe würde überführen lassen und es war nicht unwahrscheinlich, dass das aus dem Orthonitrobenzaldiacetonamin sich eventuell bildende Orthoamidoderivat durch Wasserabspaltung einen Körper liefern würde, dessen Constitution durch folgende Formel wiedergegeben würde:



Diese Erwartungen haben sich jedoch nur zum Theil bestätigt; bei dem Meta- und Paranitrobenzaldiacetonamin lässt sich die Reduction mit Zinnchlorür durchführen, das Orthoderivat zerfällt jedoch vollständig bei Anwendung dieses Reductionsmittels und auch die Reduction mit Natriumamalgam führte nicht zu dem gewünschten Resultat.

Wie aus ihrer allgemeinen Bildungsgleichung hervorgeht, enthalten alle in dieser Abhandlung beschriebenen Körper eine Carbonylgruppe, welche sich, wie es *Heintz* für das Triacetonamin und *E. Fischer* beim Vinyl- und Benzaldiacetonamin nachgewiesen haben, durch nascirenden Wasserstoff in die Gruppe „CH.OH“ sollte überführen lassen. In allen Fällen wurde die Wasserstoffzufuhr durch Natriumamalgam bewirkt. Die gebildeten Alkamine sind jedoch sehr schwer zu isoliren; ihre Trennung von den noch nicht veränderten Aminderivaten bietet so bedeutende Schwierigkeiten, dass auf eine Reindarstellung verzichtet wurde.

Die Art der Darstellung ist bei allen nachstehend beschriebenen Derivaten — mit geringfügigen Aenderungen — die nämliche, wesshalb ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auch nur beim Valerdiacetonamin ausführlichere Angaben mache; bei den folgenden werde ich mich auf eine kurze Angabe der Mengenverhältnisse beschränken.

Als einen weiteren Beitrag zur Kenntniss der Acetonbasen erwähne ich noch das Verhalten des Diacetonamins gegen Kalihydrat in der Kälte. Es bildet sich dabei aus zwei Molekülen desselben unter Austritt eines Moleküls Wasser eine Base von der Formel: $C_{12}\ H_{24}\ N_2O$ nach der Gleichung:

$$2\ C_6\ H_{12}\ NO - H_2\ O = C_{12}\ H_{24}\ N_2\ O$$

auf deren Constitution ich am Schlusse meiner Abhandlung zurückkommen werde.

Valerdiacetonamin.

Zur Darstellung der Base wurde 1 Theil Diacetonaminoxalat in 5 Theilen siedenden Alkohols gelöst und zu der filtrirten Lösung 1 Theil Valeraldehyd (Sdp. 92°) hinzugegeben; dieselbe wurde dann längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Schon nach zweistündiger Einwirkung begann die Abscheidung des neutralen Oxalats und nach zehn Stunden hatte sich die ganze Flüssigkeit mit demselben angefüllt. Die Operation wurde hierauf unterbrochen, das Oxalat heiss abfiltrirt und mit heissem Alkohol zur Entfernung von Aldehyd sowie überschüssigem Diacetonaminoxalat und freier Oxalsäure bis zur Entfärbung gewaschen.

Die Ausbeute betrug 35% vom angewandten Diacetonaminoxalat. Aus dem Filtrat gewinnt man nach dem Verdampfen des grössten Theils des Alkohols und abermaliges Erhitzen noch eine nicht unbeträchtliche Menge desselben Salzes.

Das gebildete Produkt ist, wie schon oben erwähnt, das neutrale Oxalat des Valerdiacetonamins, einer Base von der Formel $C_{11}\ H_{21}\ NO$. Für die Analyse wurde es aus heissem, stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, aus dem sich beim Erkalten feine, sternförmig gruppirte Nadeln abschieden, die bei ca. 190° unter Zersetzung schmolzen. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit der Formel:

$$\left[\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_2 - \underset{\displaystyle NH}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle C(CH_3)_2}{\underset{|}{CH_2}} - \underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CO}}\right]_2 C_2\ H_2\ O_4$$

sehr gut überein.

1) 0,2307 grm. Substanz gaben 0,2037 grm. H_2O u. 0,5408 grm. CO_2.
2) 0,2236 „ „ „ 0,1934 „ „ „ 0,519 „ „
3) 0,2145 „ „ „ 11,1 Ccm. N bei 12° und 747 mm. B.

	Gefunden:			Berechnet.
	I.	II.	III.	
C	63.45 %	63.3 %	—	63.15 %
H	9.81 %	9.61 %	—	9.65 %
N	—	—	6.03 %	6.14 %

In kaltem Wasser und Alkohol ist das Salz fast unlöslich; in heissem Alkohol ist es wenig, leichter in heissem Wasser löslich, aus dem es in feinen, spitzen Nadeln krystallisirt.

Das Oxalat wurde zur Darstellung der Base in ganz verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung stark mit Aetzkali übersättigt. Der milchig getrübten Flüssigkeit wurde die Base mit Aether entzogen. Nach dem Verdampfen desselben blieb ein fast farbloses, zähflüssiges Oel zurück, welches bei 0° zu einer weichen Krystallmasse erstarrte. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Aether wurden schliesslich derbe, sternförmig gruppirte Nadeln erhalten, die bei 15° erweichten und bei 21—22° schmolzen.

Das so erhaltene Valerdiacetonamin reagirt stark alkalisch; es ist in Alkohol, Aether, Ligroïn und Benzol leicht, in Wasser fast unlöslich.

Verhalten gegen Reagentien.

Die alkoholische Lösung der Base wird von Quecksilberchlorid gefällt; der weisse Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure, in kaltem Wasser ist er unlöslich. Quecksilberoxydulnitrat giebt einen gelbgrünen Niederschlag, der sich leicht in Salpetersäure löst und beim Kochen sich zersetzt. Kupfersulfat giebt einen blaugrünen Niederschlag.

Von den Salzen des Valerdiacetonamins krystallisirt das Platindoppelsalz relativ leicht, weniger gut das Jod- und Bromhydrat, sehr leicht löslich ist das Chlorhydrat und das Sulfat.

Das Chloroplatinat wurde direkt aus dem neutralen Oxalat dargestellt. Man löst das letztere in wenig verdünnter Salzsäure und fügt zu der heissen Lösung Platinchlorid im Ueberschuss hinzu. Nach dem Erkalten scheidet sich das Platindoppelsalz in derben Prismen aus, die man anfangs mit wenig Wasser,

dann mit Alkohol wäscht und schliesslich noch einmal aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt.

Nach der Analyse hat das Salz die Formel:

$$(C_{11}\ H_{21}\ NO.\ HCl)_2.\ Pt\ Cl_4$$

0.4374 grm. Substanz gaben 0.1096 N Platin

Gefunden:	Berechnet:
Pt. 25.06 %	25.12 %

Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, schwerer in kaltem löslich; auch in Alkohol löst es sich, wenn auch schwer und schmilzt bei 205°.

Das Bromhydrat fällt auf Zusatz von concentrirter Bromwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base sofort krystallinisch heraus. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

Reduction des Valerdiacetonamins.

Die freie Base wurde in der zehnfachen Menge ganz verdünnter Salzsäure gelöst und die gut gekühlte Lösung mit der berechneten Menge Natriumamalgam behandelt, indem stets für das Bestehenbleiben einer schwach sauren Reaction gesorgt wurde. Anfangs wurde der Wasserstoff vollständig absorbirt; als ein kleiner Ueberschuss vom Reductionsmittel einen starken Druck im Reactionsgefäss hervorrief, wurde die Operation unterbrochen, die salzsaure Lösung nach der Trennung vom Quecksilber mit Aetzkali stark übersättigt und mit Aether extrahirt, welcher nach dem Verdunsten ein fast farbloses Oel zurückliess. Bisher konnte dasselbe nicht krystallisirt erhalten werden. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure liefert es das Sulfat einer mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Base, die in ihrem ganzen Verhalten an die Acetonine erinnert. Obgleich wegen Mangel an Material Analysen nicht ausgeführt werden konnten, halte ich das oben erwähnte Oel für das „Valerdiacetonalkamin“ und die daraus durch concentrirte Schwefelsäure gewonnene Base für das „Valerdiacetonin.“

Oenanthdiacetonamin.

Das Oxalat dieser Base wurde durch vierzehnstündiges Erhitzen gleicher Gewichtstheile Diacetonaminoxalat und Oenanthol in der dreifachen Menge Alkohol am Rückflusskühler erhalten. Der

nach dem Erkalten der Flüssigkeit erhaltene Krystallbrei wurde abgesaugt und mit heissem Alkohol gewaschen. Die Ausbeute ist eine recht gute; sie beträgt ungefähr 60 % des angewandten Diacetonaminoxalats.

Zur Analyse wurde das Product aus viel heissem Alkohol umkrystallisirt; die erhaltenen Zahlen geben die für die Formel

$$\left(\begin{array}{l} C_6 H_{13} CH - CH_2 \text{———} CO \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad NH - C(CH_3)_2 - CH_2 \end{array} \right)_2 . C_2 H_2 O_4$$

berechneten Werthe.

1) 0,2274 grm. Substanz gaben 0,2142 grm. H_2O u. 0,549 grm. CO_2.
2) 0,1453 „ „ „ 0,1343 „ „ „ 0,3488 „ „
3) 0,2876 „ „ „ 13,8 Ccm. N bei 13° u. 746 mm. B.

	Gefunden:			Berechnet:
	I.	II.	III.	
C	65.84 %	65.47 %	—	65.62 %
H	10.47 %	10.27 %	—	10.15 %
N	—	—	5.56 %	5.46 %

In heissem Alkohol löst sich das Oxalat ziemlich schwer, leichter wird es von heissem Wasser aufgenommen; aus beiden Lösungsmitteln krystallisirt es in feinen, verfilzten Nadeln, die nicht ohne Zersetzung schmelzen.

Die Darstellung der freien Base geschieht auf die gewöhnliche Weise durch Uebersättigen des in wenig verdünnter Salzsäure gelösten Oxalats mit Kalilauge und Extraction mit Aether. Nach dem Verdampfen des letzteren blieb ein dickflüssiges, fast farbloses Oel zurück, welches bei niederer Temperatur erstarrte. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether wurden feine, zu Büschel vereinigte Nadeln erhalten, welche bei 29,5° schmolzen und bei der Analyse die für die Formel $C_{13} H_{25} NO$ erwarteten Zahlen gaben.

0,206 grm. Substanz gaben 0,2245 grm. H_2O u. 0,5574 grm. CO_2.

Gefunden:	Berechnet:
C 73.79 %	73.92 %
H 12.1 %	11.85 %

Das Oenanthdiacetonamin löst sich leicht in Aether, Chloroform, Ligroïn, Benzol und Alkohol; in Wasser ist es fast unlöslich. Die verdünnte, alkoholische Lösung, welche von Queck-

silberchlorid- und Silbernitratlösung gefällt wird, reagirt stark alkalisch.

Die Salze desselben sind alle mit Ausnahme des Oxalats leicht in Wasser und Alkohol löslich; Aether scheidet sie aus der alkoholischen Lösung ab.

Cinnamdiacetonamin.

Die Wechselwirkung zwischen dem Zimmtaldehyd und dem Diacetonaminoxalat geht schon weniger gut von statten, als bei dem Oenanthol und Valeraldehyd; die Ausbeute beträgt selten mehr als 25 % vom angewandten Diacetonaminoxalat. Man gewinnt das Cinnamdiacetonaminoxalat durch Kochen einer Lösung von 6 Theilen Diacetonaminoxalat und 5 Theilen Zimmtaldehyd in 25 Theilen Alkohol am Rückflusskühler.

Die Abscheidung desselben beginnt erst nach mehreren Stunden und nach fünfzehn Stunden ist die Einwirkung zu Ende. Man reinigt das abgesaugte Product, wie wiederholt angegeben, mit heissem Alkohol. Aus dem Filtrat wurde noch eine geringe Menge des in Alkohol und Wasser schwer löslichen Oxalats gewonnen.

Mit Kalilauge zersetzt, liefert das Oxalat die freie Base, welche nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdampfen desselben als gelbliches, dickflüssiges Oel zurückblieb. Als solches konnte es bisher nicht krystallisirt erhalten werden; löst man es jedoch in verdünntem Alkohol und lässt diesen ganz langsam verdunsten, so krystallisirt das Cinnamdiacetonamin in kleinen, gelben Nadeln, welche $^1/_2$ Molekül Krystallwasser enthalten und bei 49° schmelzen. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab die für die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH = CH - CH - CH_2 \text{———} CO \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad NH - C(CH_3)_2 - CH_2 + \tfrac{1}{2} H_2O \end{array}$$

berechneten Zahlen.

0,1097 grm. Substanz gaben 0,3047 grm. CO_2 u. 0,0856 grm. H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C 75.76 %	75.63 %
H 8.67 %	8.4 %

Das Wasser ist jedoch sehr lose gebunden; schon bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Krystalle über Schwefel-

säure dasselbe vollständig und die Base C_{15} H_{19} NO bleibt als gelblich gefärbter, dickflüssiger Syrup zurück.

Das Cinnamdiacetonamin ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroïn und Benzol löslich; in Wasser ist es wenig löslich. Seine Salze mit Ausnahme des Oxalats lösen sich alle leicht in Wasser und Alkohol; das Platindoppelsalz krystallisirt aus der ganz concentrirten, alkoholischen Lösung in derben Prismen.

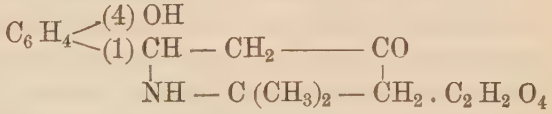
Paraoxybenzaldiacetonamin.

Aus einer Lösung von 5 Theilen Diacetonaminoxalat und 4 Theilen Paraoxybenzaldehyd in 20 Theilen Alkohol hatte sich nach zwölfstündigem Kochen am Rückflusskühler eine beträchtliche Menge des Paraoxybenzaldiacetonaminoxalats ausgeschieden, welches mit heissem Alkohol bis zur Entfärbung gewaschen wurde.

Aus heissem Wasser krystallisirt dasselbe in säulenförmigen Prismen, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden. Zum Unterschiede von allen bisher beschriebenen Oxalaten ist dieses ein saures Salz, dessen Analyse zu folgenden Zahlen führte:

0,1483 grm. Substanz gaben 0,0777 grm. H_2O u. 0,295 grm. CO_2
0,4826 „ „ „ 19 Ccm. N bei 11° u. 739 mm. B.

Gefunden: Berechnet für



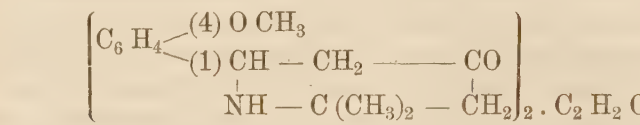
	I	II.	
C	58.18 %	—	58.25 %
H	6.24 %	—	6.15 %
N	—	4.56 %	4.53 %

In Alkohol ist es schwer löslich, ebenso in kaltem Wasser, leichter wird es von heissem aufgenommen. Auf 193° erhitzt schmilzt es unter Zersetzung.

Anisdiacetonamin.

Zur Gewinnung der Base wurde eine Lösung von 3.5 Theilen Diacetonaminoxalat in 15 Theilen Alkohol mit 3.5 Theilen Anisaldehyd vermischt und ungefähr zwanzig Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das ausgeschiedene, gelb gefärbte Produkt wurde nach dem Absaugen mit heissem Alkohol gereinigt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 25 % vom angewandten Diacetonaminoxalat; sie lässt sich jedoch erheblich durch Aufarbeitung des Filtrats in der früher angegebenen Weise vermehren.

Zur Analyse wurde das Oxalat aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 100° getrocknet; die erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den für die Formel:



berechneten überein.

0,1241 grm. Substanz gaben 0,0828 grm. H_2O u. 0,2946 grm. CO_2
0,2918 „ „ „ 12.6 Ccm. N bei 10° u. 739 mm. B.

Gefunden:		Berechnet:
C 64.74 %	—	64.51 %
H 7.41 %	—	7.52 %
N —	5.02 %	5.02 %

In kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer löslich; leichter in heissem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten in Blättchen ausscheidet, die bei ca. 200° unter Zersetzung schmelzen. In verdünnter Salzsäure löst es sich leicht; Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung das Platindoppelsalz, welches sofort in kleinen, in Wasser schwerlöslichen Krystallen erhalten wird.

Die freie Base, in der bekannten Art dargestellt, ist ein dickflüssiges Oel, welches weder durch Krystallisation noch Destillation in eine für die Analyse geeignete Form gebracht werden konnte — selbst bei —15 erstarrt dasselbe noch nicht.

In Wasser ist sie schwer löslich, leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn. Versetzt man die alkoholische Lösung derselben mit Oxalsäure, so scheidet sich das oben erwähnte, neutrale Oxalat sofort krystallisirt ab.

Orthonitrobenzaldiacetonamin.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man genau so wie beim Valerdiacetonamin angegeben, indem man 1 Theil Diacetonaminoxalat in 5 Theilen siedenden Alkohols löst, 1 Theil Orthonitrobenzaldehyd [1]) hinzufügt und die Lösung fünf Stunden am Rückflusskühler kocht. Dabei scheidet sich das neutrale Oxalat des Orthonitrobenzaldiacetonamins ab, welches nach dem Abfiltriren mit heissem Alkohol bis zur Entfärbung gewaschen wurde. Zur Entfernung von beigemischtem Diacetonaminoxalat sowie freier Oxalsäure wurde es mit wenig Alkohol ausgekocht und das Filtrat zur Vermehrung der Ausbeute, die ungefähr 37 % vom angewandten Diacetonaminoxalat beträgt, nach dem Verdampfen des Alkohols bis auf das ursprüngliche Volumen noch einige Zeit im Sieden erhalten.

Zur Gewinnung der freien Base wurde das in wenig verdünnter Salzsäure gelöste Oxalat vorsichtig mit Kali zersetzt und die stark alkalische Flüssigkeit sofort mit Aether extrahirt. Dieser hinterliess nach dem Verdunsten die Base als dickflüssiges, weingelb gefärbtes Oel, welches sich in Alkohol und Chloroform, sowie in Aether sehr leicht löst; in Wasser ist es fast unlöslich.

Neutrales Oxalat. Versetzt man die alkoholische Lösung der freien Base mit der berechneten Menge Oxalsäure, so fällt das oben erwähnte, neutrale Oxalat in kleinen Krystallen heraus. Diese waren nach dem Waschen mit Alkohol ganz rein und gaben nach dem Trocknen im Luftbade bei 100° bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1457 grm. Substanz gaben 0,0799 grm. H_2O u. 0,3057 grm. CO_2
0,2705 „ „ „ 22,1 Ccm. N bei 10° u. 738,5 mm. B.

Gefunden:		Berechnet für
		$\left\{ C_6H_4 \begin{cases} NO_2\,(2) \\ CH\,(1) - CH_2 - \text{——} CO \\ NH \text{——} C(CH_3)_2 - CH_2 \end{cases} \right\}_2 . C_2K_2O_4$
C	57.22 %	57.34 %
H	6.0 %	5.83 %
N	9.5 %	9.56 %

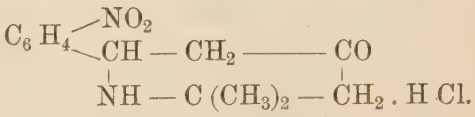
[1]) Der zu diesem Versuch benutzte Ortho-Nitrobenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von A. Einhorn. Berl. Ber. XVII. pag. 119 dargestellt.

Es löst sich schwer in heissem Wasser und ist in Alkohol fast unlöslich. Auf 190° erhitzt zersetzt es sich.

Chlorhydrat. Beim Ansäuern der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure fällt dieses Salz sofort krystallinisch heraus. Für die Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt, in welchem es leicht löslich ist.

2187 grm. Substanz gaben 0.10884 grm. Ag Cl.

Gefunden: Berechnet für



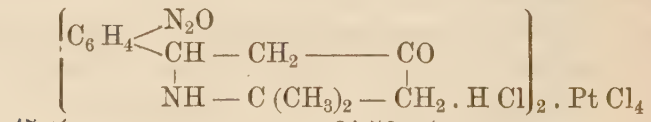
Cl. 12.3 % 12.47 %

Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man das Chlorhydrat in säulenförmigen Prismen, die sich beim Erhitzen auf 200° zersetzen.

Chloroplatinat. Aus der heissen, nicht zu verdünnten, wässrigen Lösung des Chlorhydrats erhält man das Platindoppelsalz in feinen Kryställchen, wenn man zu derselben Platinchlorid im Ueberschuss hinzufügt. Beim Erkalten erhält man so gut ausgebildete Nadeln, die in kaltem Wasser schwerer, sehr leicht in heissem löslich sind und bei 193° unter Zersetzung schmelzen. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünnter Salzsäure sind dieselben rein, wie es die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0,2754 grm. Substanz gaben 0,0591 grm. Pt.

Gefunden: Berechnet für

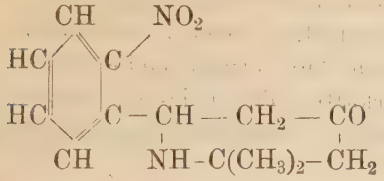


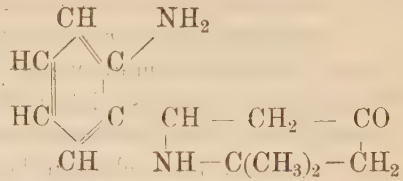
Pt. 21.45 % 21.56 %

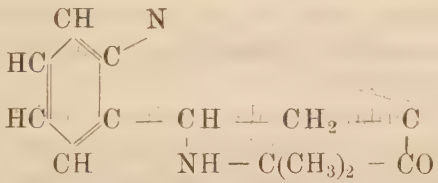
Verhalten des Orthonitrobenzaldiacetonamins gegen Reductionsmittel.

Wie schon oben erwähnt, liess sich durch geeignete Behandlung des Orthonitrobenzaldiacetonamins die Entstehung eines Orthoamidoderivats erwarten, aus welchem dann durch Wasserabspaltung ein Körper entstehen sollte, welcher neben einem Benzolring noch zwei sechsgliedrige, stickstoffhaltige Ringe enthält.

Folgende Formeln mögen diese Beziehungen veranschaulichen:







Diese Erwartungen haben sich jedoch nicht erfüllt. Bei Anwendung von Zink und Säuren, sowie Zinnchlorür geht die Reaction so energisch vor sich, dass ein Zerfall des Moleküls eintritt. Es bildet sich hierbei eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Base, deren Platindoppelsalz jedoch wegen Mangel an Material nicht gereinigt werden konnte. Wie hiernach zu erwarten, konnte auch dessen Analyse keinen sicheren Aufschluss über die Spaltung des Moleküls geben; die erhaltenen Zahlen, sowie der charakteristische Geruch der Base deuten entschieden darauf hin, dass hier ein Chinolinderivat vorliegt.

Auch bei Anwendung von Natriumamalgam in saurer Lösung erhielt ich nicht das gewünschte Resultat. Auch dieses Agens wirkt auf das Orthonitroderivat ein und es liess sich auch aus der reducirten salzsauren Lösung eine Base abscheiden, die jedoch so leicht zersetzlich war, dass nach dem Verdampfen ihrer ätherischen Lösung nur ein rothbraunes, harziges Residuum erhalten wurde.

Metanitrobenzaldiacetonamin.[1])

In Bezug auf die Darstellung des Oxalats verweise ich auf die beim Orthonitroderivat gemachten Angaben. Die Abschei-

1) Der zu diesen Versuchen angewandte M-Nitrobenzaldehyd wurde nach der bequemen, von Friedländer und Henriques angegebenen Vorschrift dargestellt. Berl. Ber. XIV. 2802.

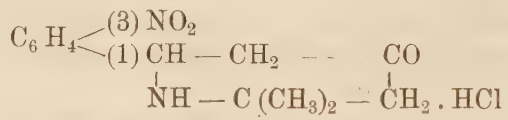
dung des ersteren beginnt schon nach einer Stunde und die Ausbeute beträgt, wenn man das Filtrat auf die oben angegebene Art verarbeitet, 65 % vom angewandten Diacetonaminoxalat.

In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, ebenso in Alkohol; heisser Alkohol nimmt wenig davon auf, etwas mehr heisses Wasser, aus dem es sich beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in kleinen Blättchen ausscheidet. Beim Erhitzen auf 200° bräunt es sich und schmilzt bei 206°.

Die freie Base gewinnt man durch Zersetzen des in verdünnter Salzsäure gelösten Oxalats mit starkem Kali und Ausschütteln mit Aether.

Nach dem Verdampfen des letzteren bleibt das Metanitrobenzaldiacetonamin als madeirafarbenes, dickflüssiges Liquidum zurück, welches alkalisch reagirt und in Aether und Alkohol in jedem Verhältniss löslich ist. In Wasser ist es fast unlöslich; leicht dagegen löst es sich noch in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Das Chlorhydrat wurde, wie beim Orthoderivat angegeben, gewonnen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen der bei 100° getrockneten Substanz stimmen mit der Formel:



überein.

0.2869 grm. Substanz gaben 0.1464 grm. AgCl
0.1964 „ „ „ 0.1117 „ H_2O und 0.3933 grm. CO_2.
0.2886 „ „ „ 24.3 Ccm. N. bei 12° und 742 mm. B.

Gefunden:	Berechnet:
C. 54.62 %	54.83 %
H. 6.32 %	6.67 %
N. 9.75 %	9.84 %
Cl. 12.63 %	12.47 %

In Wasser ist das Chlorhydrat leicht löslich, schwer in Alkohol. Es krystallisirt aus Wasser in feinen Nädelchen, die bei 208° schmelzen.

Platinsalz. Dieses Salz krystallisirt aus ganz verdünnter Salzsäure in feinen, spitzen Nadeln, die bei 203° unter Zersetzung schmelzen.

Zur Analyse wurde es bei 100° getrocknet.
0.3565 grm. Substanz gaben 0.0764 grm. Pt.

Gefunden:	Berechnet für $(C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl)_2 PtCl_4$.
Pt 21.43 %	21.56 %

Das Sulfat krystallisirt aus verdünntem Alkohol in spitzen Nadeln, die bei 196° schmelzen.

Metaamidobenzaldiacetonamin.

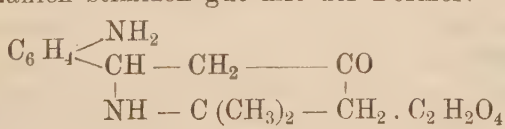
1 Theil Metanitrobenzaldiacetonamin wurde in möglichst wenig starker Salzsäure gelöst und nach und nach mit 30 Theilen einer concentrirten Zinnchlorürlösung übergossen. Die hierbei anfangs eintretende starke Erwärmung wurde durch gute Kühlung beseitigt und die Reaction schliesslich durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Nach dem Verdünnen der salzsauren Lösung mit dem doppelten Volumen Wasser wurde die freie Base durch einen grossen Ueberschuss von Kalilauge abgeschieden und mit Aether extrahirt.

Die freie Base ist ein weingelb gefärbtes, dickflüssiges, nicht krystallisirbares Oel, das sich leicht und in jedem Verhältniss in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst; in Ligroïn ist es schwer löslich. Von heissem Wasser wird es ziemlich leicht gelöst und auch in kaltem ist es, wenn auch wenig, löslich. Diese Lösungen reagiren stark alkalisch.

Saures Oxalat. Die freie Base wurde in alkoholischer Lösung mit der zur Bildung dieses Salzes nöthigen Menge Oxalsäure, welche ebenfalls in Alkohol gelöst war, versetzt. Dabei schied sich dasselbe momentan in kleinen Krystallen ab, welche nach dem Waschen mit Alkohol und Aether im Vacuum getrocknet wurden.

0.1429 grm. Substanz gaben 0.0884 grm. H_2O u. 0.3062 grm. CO_2
0.2024 „ „ „ 15.8 Ccm. N bei 9° und 745 mm. B.

Diese Zahlen stimmen gut mit der Formel:



$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH - CH_2 - CO \\ NH - C(CH_3)_2 - CH_2 . C_2H_2O_4 \end{cases}$$

überein.

Gefunden:	Berechnet:
C. 58.43 %	58.44 %
H. 6.87 %	6.49 %
N. 9.2 %	9.09 %

Das Salz ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei 113° unter Zersetzung.

Paranitrobenzaldiacetonamin.

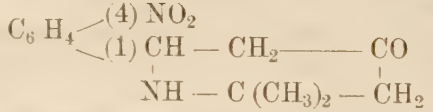
Die Abscheidung des Oxalats dieser Base beim Kochen einer Lösung von 10 Theilen Diacetonaminoxalata und 8 Theilen Paranitrobenzaldehyd in 45 Theilen Alkohol beginnt schon nach ganz kurzer Zeit und nach acht Stunden ist sie fast beendet. Man filtrirt heiss ab und reinigt das schwach gelblich gefärbte Product durch Waschen und Auskochen mit Alkohol.

Die Ausbeute ist eine recht gute; wenn man das Filtrat aufarbeitet, beträgt sie 65 % vom angewandten Diacetonaminoxalat.

Das Oxalat ist in Alkohol fast unlöslich und auch in heissem Wasser löst es sich sehr wenig.

Mit Kalilauge zersetzt, liefert es die freie Base, eine beim langsamen Verdunsten ihrer aetherischen Lösung in prachtvollen Nadeln krystallisirende, schwach gelblich gefärbte Substanz, die bei 142.5° schmilzt.

Aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, lieferte sie bei der Analyse Zahlen, welche mit den für die Formel:



berechneten übereinstimmen.

0.1111 grm. Substanz gaben 0.0641 grm. H_2O und 0.2556 grm. CO_2
0.39476 „ „ „ 38.5 Ccm. N bei 13° und 735 mm. B.

Gefunden:	Berechnet:
C. 62.74 %	62.9 %
H. 6.41 %	6.45 %
N. 11.12 %	11.29 %

Ausser in den genannten Lösungsmitteln löst sich die Base noch leicht in Chloroform; in Schwefelkohlenstoff ist sie schwer, in Ligroïn fast unlöslich. Ihre Lösungen reagiren alkalisch.

Das Chlorhydrat krystallisirt aus Wasser in spitzen Nadeln, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten. In heissem Wasser ist es leicht, schwer in Alkohol löslich.

Beim Erhitzen auf 100° verliert es sein Krystallwasser vollständig und schmilzt bei ca. 205° unter Zersetzung.

0,3227 grm. Substanz gaben einen Gewichtsverlust von 0,1297 grm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl + H_2O$
H_2O 6.1 %	5.95 %

0,302 grm. bei trockener Substanz gaben 0,1493 grm. AgCl.

Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{16}N_2O_3 . HCl$.
Cl-12.22 %	12.47 %

Das Platindoppelsalz erhält man leicht aus dem Chlorhydrat. Aus seiner heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es in flachen Prismen, die bei 218° unter Zersetzung schmelzen.

Für die Analyse wurde dasselbe bei 100° getrocknet.

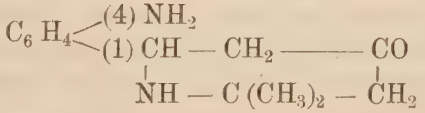
0,225 grm. Substanz gaben 0,0485 grm. Pt.

Gefunden:	Berechnet:
Pt 21.55 %	21.56 %

Paraamidobenzaldiacetonamin.

Die freie Base, ein weingelb gefärbtes, dickflüssiges Oel, wurde genau in der beim entsprechenden Metaderivat angegebenen Weise erhalten.

Ihre Formel



wird durch die Analyse des sauren Oxalats bestätigt.

Sie reagirt stark alkalisch und löst sich in jedem Verhältniss in Aether, Alkohol und Chloroform. Ausserdem ist sie

noch leicht löslich in Benzol und heissem Wasser, in kaltem jedoch schwer löslich.

Das saure Oxalat gewinnt man durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Base und der berechneten Menge Oxalsäure. Das Salz scheidet sich sofort krystallinisch ab und ist nach dem Auswaschen mit Aether analysenrein.

Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab es folgende, mit der Formel $C_{13}\ H_{18}\ N_2\ O.C_2\ H_2\ O_4$ übereinstimmende Werthe:

0,18618 grm. Substanz gaben 0,1072 grm. H_2O u. 0,39785 grm. CO_2
0,213 „ „ „ 16.3 Ccm. N bei 11,5° und 738 mm. B.

Gefunden:	Berechnet:
C 58.28 %	58.44 %
H 6.39 %	6.49 %
N 8.83 %	9.09 %

Im Wasser und Alkohol ist das Oxalat leicht löslich, unlöslich in Aether. Von anderen Salzen wurde nur noch das Chlorhydrat und das Chloroplatinat dargestellt; beide sind in Wasser leicht löslich.

Diacetonaminanhydrid.

Lässt man freies Diacetonamin einige Zeit mit festem Aetzkali in Berührung, so erstarrt die ursprünglich klare und schwach gelblich gefärbte Base zu einem festen Krystallkuchen. Zu dieser Umwandlung, die bei nicht zu grossen Mengen schon in ungefähr zwei Tagen vollendet ist, genügt eine verhältnismässig geringe Menge festen Kalihydrats.

Zur weiteren Reinigung wurde die Krystallmasse auf dem Wasserbade geschmolzen, von dem noch vorhandenen festen Aetzkali getrennt und in Aether gelöst; nach Zusatz von Ligroïn wurde der Aether verjagt und die noch heisse Lösung schnell abgekühlt. Es wurden so kleine, gelblich gefärbte Krystalle erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether eine rein weisse Farbe und den Schmelzpunkt 83° hatten. Bei der Analyse gaben sie folgende Zahlen:

1) 0,1573 grm. Substanz gaben 0,388 grm. CO_2 u. 0,1644 grm. H_2O
2) 0,2208 „ „ „ 0,5495 „ „ „ 0,2266 „ „
3) 0,2077 „ „ „ 23.6 Ccm. N bei 10° und 740 mm. B.

Gefunden:			Berechnet für
I	II.	III.	$C_{12}H_{24}N_2O$
C 67.27 %	67.88 %	—	67.92 %
H 11.61 %	11.41 %	—	11.32 %
N —		13.26 %	13.2 %

Nach diesen Daten ist es kaum zweifelhaft, dass die Verbindung durch Zusammentritt zweier Moleküle Diacetonamin unter Abspaltung eines Moleküles Wasser nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_{13}NO = C_{12}H_{24}N_2O + H_2O$$

entstanden ist.

Der neue Körper, den ich Diacetonaminanhydrid nenne, bildet weisse, harte Prismen, die leicht in Alkohol, schwerer in Aether und Ligroïn löslich sind. Ausserdem löst es sich in Schwefelkohlenstoff und in jedem Verhältniss in Chloroform und Benzol. Von kaltem Wasser wird es ziemlich leicht gelöst und beim Kochen zersetzt; seine Lösungen reagiren stark alkalisch.

Das Chloroplatinat des Diacetonaminanhydrids krystallisirt in derben, gut ausgebildeten Prismen. Es bildet sich leicht, wenn man die alkoholische Lösung der Base nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Platinchlorid versetzt. Auf Zusatz von Aether fällt es sofort krystallinisch aus. Für die Analyse wurde es noch einmal umkrystallisirt und bei 100° im Luftbade getrocknet.

0,2352 grm. Substanz gaben 0,0732 grm. Pt.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2O.2\,HCl.PtCl_4$
Pt 31.12 %	31.35 %

Das Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 183°.

Destillirt man die freie Basis im Wasserdampfstrom, so tritt Zersetzung ein; es entweicht Ammoniak und ein indifferentes Oel, welches von dem wässrigen Destillate getrennt wurde. In diesem findet sich neben dem Ammoniak, dessen Anwesenheit durch den Geruch sowie durch sein charakteristisches Platindoppelsalz nachgewiesen wurde, wie leicht begreiflich — Diacetonamin.

Die Unfähigkeit des mit den Wasserdämpfen übergegangenen Oels zu krystallisiren, sowie dessen ganzes Verhalten Säuren gegenüber gaben deutlich zu erkennen, dass hier nicht unver-

ändertes Diacetonaminanhydrid vorlag; dagegen fand die Vermuthung, es könnte Mesityloxyd sein, durch den charakteristischen Geruch des Oels nach Pfeffermünz eine willkommene Bestätigung. Eine Siedepunktsbestimmung konnte wegen Mangel an Material nicht ausgeführt werden.

Höchst wahrscheinlich verwandelt sich das Diacetonaminanhydrid bei dieser Behandlung unter Wasseraufnahme zunächst wieder in Diacetonamin, eine Annahme, welche auch durch die Hygroscopicität des Diacetonaminanhydrids bestätigt wird.

Bei dieser Annahme ist das Auftreten von Ammoniak und Mesityloxyd als Spaltungsprodukte des Diacetonaminanhydrids durchaus nicht befremdlich; denn das Diacetonamin erleidet in der That, wie *Heintz* [1]) gezeigt hat, beim Erhitzen bis auf den Siedepunkt des Wassers eine solche Zersetzung, die sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$C_6\ H_{13}\ NO = NH_3 + C_6\ H_{10}\ O.$$

Die Bildung des Diacetonaminanhydrids lässt sich auf verschiedene Weise erklären.

Das Diacetonamin enthält die stabile Atomgruppe $CH_2 - CO$; welche leicht durch die Einwirkung des Aetzkalis in die labile Form $- CH = C.OH$ übergehen könnte. Dann würde sich die Bildung des Anhydrids aus zwei Molekülen dieser labilen Verbindung durch folgende Gleichung erklären:

$$\begin{array}{l} CH_3 - C\boxed{H}O = CH - C(CH_3)_2 - NH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad = H_2\,O \\ CH_3 - C\boxed{HO} = CH - C(CH_3)_2 - NH_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} & CH_3 - C = CH - C(CH_3)_2 - NH_2 \\ & \qquad\quad | \\ + & \qquad\quad O \\ & \qquad\quad | \\ & CH_3 - C = CH - C(CH_3)_2 - NH_2 \end{array}$$

Diese Annahme wird aber dadurch sehr unwahrscheinlich, dass ein solcher ätherartiger Körper eine relativ grosse Beständigkeit zeigen müsste, eine Beständigkeit, wie sie das Diacetonaminanhydrid offenbar nicht besitzt.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 174. pag. 154—159.

Der nämliche Grund lässt auch die Erklärung für das Zustandekommen des Anhydrids nach der Gleichung:

$$CH_3 - C\boxed{\overline{O}} - CH_2 - C(CH_3)_2 - NH_2$$
$$= H_2O$$
$$C\boxed{\underline{H_2}}H - CO - CH_2 - C(CH_3)_2 - NH_2$$

$$CH_3 - C - CH_2 - C(CH_3)_2 - NH_2$$
$$\|$$
$$CH - CO - CH_2 - C(CH_3)_2 - NH_2$$

als eine unwahrscheinliche erscheinen.

Als dritte Möglichkeit endlich ist der Vorgang in Betracht zu ziehen, dass die Condensation zwischen zwei Molekülen Diacetonamin in der Weise erfolgt, dass das Carbonyl des einen Moleküls mit der Amidgruppe des anderen unter Wasseraustritt reagirt; denn die leichte Zersetzlichkeit des Diacetonaminanhydrids macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dass es nicht durch Kohlenstoffcondensation entsteht.

Seine Constitution wäre demnach durch die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C - CH_2 - CO - CH_3$$
$$\quad | \qquad\qquad\quad |$$
$$\quad N \qquad\qquad NH_2$$
$$\quad \| \qquad\qquad\quad |$$
$$CH_3 - C - CH_2 - C\!<\!\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

auszudrücken.

Nur diese Formel erklärt die Entstehung des Anhydrids ganz ungezwungen und der leichte Zerfall des Molecüls deutet entschieden auf die ziemlich unbeständige Atomgruppirung

$$=C=N-$$

hin.

Bis jetzt entbehrt diese Annahme noch der positiven Beweisführung; jedenfalls aber kann sie für die einfachste und wahrscheinlichste Erklärung der Thatsachen hingenommen werden und es bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten, die Constitutionsformel des Diacetonaminanhydrids endgültig zu beweisen.

Die Kenntnis dieses Körpers erklärt es auch, weshalb *Heintz* bei den Analysen des freien Diacetonamins, welches er mit Aetzkali getrocknet hatte, stets zuviel Kohlenstoff fand. Er

selbst spricht schon (a. a. O. pag. 159) die Vermuthung aus, dass das Kali eine theilweise Zersetzung der Base bewirkt habe. Er sagt hierüber Folgendes: „Es ist mir wahrscheinlich, dass das zum Entwässern (sc. des Diacetonamins) benützte Aetzkali schon in der Kälte auf die Basis so einwirkt, dass sich Wasser ausscheidet. Dann muss eine, dem Dehydrotriacetonamin entsprechende Base entstehen, welche ich freilich noch nicht beobachtet habe"!

Wie aus seinen eigenen Worten hervorgeht, ist es ihm nicht gelungen, diese Base zu gewinnen. Der vorliegende Versuch hat nun zu dem gemuthmassten Körper geführt und es ist hiermit ein weiterer Schritt zur Kenntnis der Acetonbasen gethan.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. *Emil Fischer* im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer sage ich an dieser Stelle für das mir stets bewiesene Wohlwollen und die in so reichem Maasse bei meinen Arbeiten gewährte Unterstützung meinen besten Dank.

Der Verfasser.